

POLY (PHENYLENE ETHER) - POLYVINYL THERMOSETTING RESIN**Publication number:** JP2003515642T**Publication date:** 2003-05-07**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: **C08G65/48; C08L71/12; H05K1/03; C08G65/00; C08L71/00;**
H05K1/03; (IPC1-7): C08F290/06; B32B27/00; C08J5/24;
C08K5/00; C08K7/02; C08L71/12; H01L23/14

- european: C08G65/48B; C08L71/12C

Application number: JP20010541104T 20001114**Priority number(s):** US19990452733 19991201; WO2000US31133 20001114**Also published as:**

WO0140354 (A1)

US6352782 (B2)

US2001053450 (A1)

EP1265946 (A0)

Report a data error here

Abstract not available for JP2003515642T

Abstract of corresponding document: **US2001053450**

A capped poly(phenylene ether) resin composition is formed from (1) a poly(phenylene ether) compound (PPE) in which at least a portion, preferably substantially all of the hydroxyl groups have been reacted with a compound containing ethylenic unsaturation (carbon-carbon double bonds) which is further reactive with unsaturated monomers (reactively endcapped PPE) and (2) a curable unsaturated monomer composition. The composition optionally contains a polymerization catalyst; a flame-retardant compound; and fibrous reinforcement. The composition can be cured to form a laminate, and clad with copper to form a circuit board.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-515642

(P2003-515642A)

(43) 公表日 平成15年5月7日 (2003.5.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 F 0 7 2
B 3 2 B 27/00	1 0 3	B 3 2 B 27/00	1 0 3 4 F 1 0 0
C 0 8 J 5/24	C E R	C 0 8 J 5/24	C E R 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 2 7
7/02		7/02	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-541104 (P2001-541104)
(86) (22) 出願日 平成12年11月14日 (2000.11.14)
(85) 翻訳文提出日 平成14年5月29日 (2002.5.29)
(86) 国際出願番号 P C T / U S 0 0 / 3 1 1 3 3
(87) 国際公開番号 W O 0 1 / 0 4 0 3 5 4
(87) 国際公開日 平成13年6月7日 (2001.6.7)
(31) 優先権主張番号 0 9 / 4 5 2 , 7 3 3
(32) 優先日 平成11年12月1日 (1999.12.1)
(33) 優先権主張国 米国 (U S)
(81) 指定国 E P (A T , B E , C H , C Y ,
D E , D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I
T , L U , M C , N L , P T , S E , T R) , C N , J
P , S G

(71) 出願人 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
クタディ、リバーロード、1番
(72) 発明者 イェーガー、ゲーリー・ウィリアム
アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、
スケネクタディ、フェアローン・パークウ
エイ、2010番
(74) 代理人 弁理士 松本 研一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ (フェニレンエーテル) - ポリビニル熱硬化性樹脂

(57) 【要約】

【課題】 優れた誘電特性及び熱特性、耐溶剤性並びに低い熱膨張率を備えたプリント回路基板等向け熱硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 封鎖型ポリ (フェニレンエーテル) 樹脂組成物が、(1) (1) ヒドロキシル基の少なくとも一部、好ましくは実質的にすべてが、エチレン性不飽和 (炭素-炭素二重結合) を含む化合物と反応しており、該化合物が不飽和単量体に対する更なる反応性を有しているポリ (フェニレンエーテル) 化合物 (P P E) (反応性末端封鎖型 P P E)、及び (2) 硬化性不飽和単量体組成物から形成される。本組成物は選択により、重合触媒、難燃化合物及び繊維強化剤を含む。本組成物を硬化させて積層品を形成することができ、銅を被着させて回路基板を形成することもできる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エチレン性不飽和含有化合物で封鎖したヒドロキシル基を含むポリ(フェニレンエーテル)、及び

(b) 硬化性不飽和単量体組成物
を含んでなる硬化性ポリ(フェニレンエーテル)組成物。

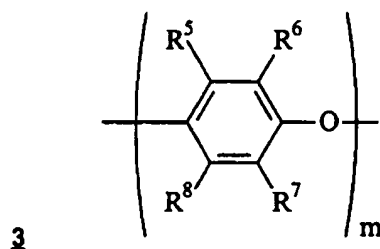
【請求項2】 (a) の前記ポリ(フェニレンエーテル)が下記の一般構造1を有しており、

$$1 \quad Q - (J - K)_y$$

式中、Qはフェノールの残基であり、yは約1～100であり、

Jは下記の構造3の繰り返し単位を含んでなり、

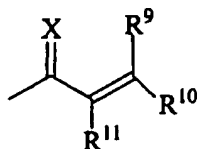
【化1】



構造3については、式中、 R^{5-8} は独立に、水素、アルキル、アルケニル、アルキノイル、アリール及びアルキル-アリール混合炭化水素から選択され、かかる基がカルボン酸官能性、アルデヒド官能性、アルコール官能性及びアミノ官能性から選択される置換基を含んでいてもよく、

Kは下記の構造を有しており、

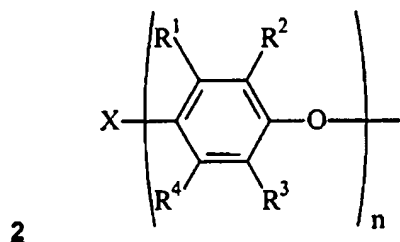
【化2】



式中、XはO、S又は2原子の水素であり、 R^{9-11} は、水素基、 C_{1-100} のアルキル基、アリール基、又はアルキル若しくはアリール混合炭化水素基であり、mは1～200である、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 Qが下記の構造2を有する基であり、

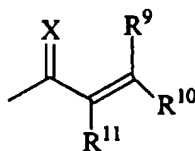
【化3】



構造2については、式中、Xは水素、C₁₋₁₀₀のアルキル、アリール及びアルキル-アリール混合炭化水素から選択され、かかる炭化水素基がカルボン酸基、アルデヒド基、アルコール基及びアミノ基から選択される置換基を含んでいてもよく、Xはまた、イオウ、スルホニル、スルフリル、酸素、又は原子価nのその他の橋かけ基であり、nは約1～100であり、R¹⁻⁴は独立に、水素、C₁₋₁₀₀のアルキル、アリール及びアルキル-アリール混合炭化水素等から選択される、請求項2記載の組成物。

【請求項4】 Kが下記の構造を有しており、

【化4】



式中、XはO、S又は2原子の水素であり、R⁹⁻¹⁰は水素であり、R¹¹は水素又はメチル、及びC₁₋₁₀₀のアルキル基若しくはアリール基、又はアルキル若しくはアリール混合基である、請求項2記載の組成物。

【請求項5】 エチレン性不飽和含有化合物が無水メタクリル酸及び無水アクリル酸から選択される、請求項1記載の組成物。

【請求項6】 前記ポリ（フェニレンエーテル）の数平均分子量が約5000 g/mol未満である、請求項1記載の組成物。

【請求項7】 前記ポリ（フェニレンエーテル）の数平均分子量が約3000 g/mol未満である、請求項1記載の組成物。

【請求項8】 (b) が単官能性スチレン化合物、単官能性アクリル化合物、多官能性アリル化合物、多官能性アクリレート、多官能性アクリルアミド、多官能性スチレン化合物、又は不飽和ポリマーの1以上である、請求項1記載の組成物。

【請求項9】 (b) が単官能性スチレン化合物である、請求項1記載の組成物。

【請求項10】 (b) が (I) モノ不飽和化合物及び (II) ポリ不飽和化合物の混合物を含んでなる、請求項1記載の組成物。

【請求項11】 (I) がスチレン化合物であり、(II) が多官能性アリル化合物、ポリ不飽和ポリマー、多官能性アクリレート化合物、多官能性アクリルアミド又は多官能性スチレン化合物の1以上である、請求項10記載の組成物。

【請求項12】 (I) がプロモスチレン、ジプロモスチレン及びトリプロモスチレンから選択される、請求項10記載の組成物。

【請求項13】 (I) がプロモスチレン、ジプロモスチレン又はトリプロモスチレンの1以上である、請求項11記載の組成物。

【請求項14】 硬化触媒、難燃剤、難燃化相乗剤、繊維強化剤、充填剤、熱硬化性添加剤及び熱可塑性添加剤の1以上をさらに含んでなる請求項1記載の組成物。

【請求項15】 前記硬化触媒が、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-ヘキサン-3-イン、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジクミルペルオキシド、ジ(t-ブチルペルオキシイソフタレート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)ブタン、2, 2-ビス(t-ブチルペルオキシ)オクタン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)ペルオキシド及びトリメチルシリルフェニルトリフェニルシリルペルオキシド、並びに2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン又は2, 3-トリメチルシリルオキシ-2, 3-ジフェニル

ルプタンの1以上である、請求項14記載の組成物。

【請求項16】 前記難燃剤が含臭素又は含リンの難燃剤である、請求項14記載の組成物。

【請求項17】 前記含臭素又は含リンの難燃剤が、1, 3, 5-トリス(2, 4, 6-トリプロモフェノキシ)トリアジン、ポリ臭素化ジフェニルエーテル、ポリ(2, 6-ジプロモフェニレンエーテル)、臭素化ポリスチレン、臭素化シクロドデカン、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAヒドロキシエチルエーテル、臭素化ビスフェノールAジアクリレート若しくはジメタクリレート、臭素化ビスフェノールAエトキシレートジアクリレート若しくはジメタクリレート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、トリス(2-アリルフェニルホスフェート)、トリス(2-メトキシ-4-アリルホスフェート)、トリス(2-プロペニルフェニル)ホスフェート、ビスフェノールAのビス(ジフェニルホスフェート)エステル、1, 6-ヘキサンジアミン若しくはピペリジンのビス(ジフェニルホスファアミド)、又はこれらのアルキル化誘導体若しくは置換誘導体の1以上である、請求項16記載の組成物。

【請求項18】 前記繊維強化剤がE型、NE型、S型、T型及びD型のガラス、又はアラミド繊維の1以上である、請求項14記載の組成物。

【請求項19】 前記ガラスがNE型ガラスである、請求項18記載の組成物。

【請求項20】 前記繊維強化剤が、 Al_2O_3 を約12部～30部、 SiO_2 を約45部～70部、 CaO を約0.3部～3.2部、及び B_2O_3 を約2部～24部含んでなり、部はすべて重量部である、請求項18記載の組成物。

【請求項21】 前記繊維強化剤が、 Al_2O_3 を約15部～20部、 SiO_2 を約50部～64部、 CaO を約5部～10部、及び B_2O_3 を約15部～20部含んでなり、部はすべて重量部である、請求項18記載の組成物。

【請求項22】 少なくとも部分的に硬化した請求項1記載の組成物。

【請求項23】 請求項22記載の組成物の積層品。

【請求項24】 銅被着積層品を形成すべく被着された請求項22記載の組

成物。

【請求項25】 (I) がメタクリレート封鎖型ポリ(フェニレンエーテル)を含んでなる、請求項1記載の組成物。

【請求項26】 (II) がジアリルフタレートを含んでなる、請求項25記載の組成物。

【請求項27】 (II) がt-ブチルスチレン及びメチルスチレンの1以上を含んでなる、請求項25記載の組成物。

【請求項28】 (II) がトリアリルシアヌレート及びトリアリルイソシアヌレートの1以上を含んでなる、請求項25記載の組成物。

【請求項29】 (II) がジアリルフタレートと、トリアリルシアヌレート及びトリアリルイソシアヌレートの1以上とを含んでなる、請求項25記載の組成物。

【請求項30】 (II) が(a) t-ブチルスチレン及びメチルスチレンの1以上、並びに(b) トリアリルシアヌレート及びトリアリルイソシアヌレートの1以上を含んでなる、請求項25記載の組成物。

【請求項31】 (I) の少なくとも一部が粉末として分散している、請求項25記載の組成物。

【請求項32】 (II) がハロゲン化スチレン樹脂を含んでなる、請求項31記載の組成物。

【請求項33】 ポリ不飽和化合物をさらに含んでなる請求項32記載の組成物。

【請求項34】 前記粉末の粒度が約0.05ミクロン～300ミクロンである、請求項31記載の組成物。

【請求項35】 (II) が含フッ素スチレンを含んでなる、請求項25記載の組成物。

【請求項36】 カーボンフィブリルをさらに含んでなる請求項1記載の組成物。

【請求項37】 硬化性ポリ(フェニレンエーテル)組成物の製法であって、

(a) エチレン性不飽和含有化合物で封鎖したヒドロキシル基を含むポリ(フェニレンエーテル)、及び(b) 前記エチレン性不飽和化合物と反応することの可能な硬化性不飽和単量体組成物を反応させる工程を含んでなる製法。

【請求項38】 (b) がスチレン化合物を含んでなる、請求項37記載の製法。

【請求項39】 (b) が臭素化スチレン化合物を含んでなる、請求項37記載の製法。

【請求項40】 (b) がフッ素化スチレン化合物を含んでなる、請求項37記載の製法。

【請求項41】 (b) が、(a) 1の重合性炭素-炭素二重結合を含む1以上の化合物、及び(b) 2以上の重合性炭素-炭素二重結合を含む1以上の化合物から成る群から選択される1以上の単量体を含んでなる、請求項37記載の製法。

【請求項42】 カーボンフィブリルをさらに含んでなる請求項37記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

本発明は、成形、積層、封入、被覆又は注封等の応用に適した熱特性及び誘電特性に優れた重合性組成物に関する。本発明の望ましい応用は、優れた誘電特性及び熱特性、耐溶剤性、並びに低い熱膨張率が要求される成形用組成物の分野である。他の望ましい応用は、複合材料、及び例えばプリント回路基板のような誘電体に有用な積層品の分野である。さらに、本発明は、熱硬化性ポリマー樹脂及び積層品の製法、並びに優れた誘電特性及び熱特性によって特徴付けられ、優れた耐溶剤性及び耐燃性を呈するように製造することのできる製品に関する。さらに具体的には、本発明は、反応性末端封鎖型ポリ（フェニレンエーテル）化合物、及び回路基板の製造における繊維強化材への含浸に理想的に適合する樹脂を合成するための幾つかの不飽和化合物による上述の化合物の硬化に関する。

【0002】

当技術分野で公知の熱硬化性成形用組成物は一般的には、無機充填材及び／又は繊維を含む熱硬化性樹脂である。これらの材料を加熱すると、最初は、充填材入り熱硬化性単量体組成物からの物品の溶融加工及び成形を可能にするのに十分なだけの低粘度を呈する。さらに加熱すると、熱硬化性単量体は反応して硬化し、モジュラスの高い硬質樹脂を形成する。

【0003】

また、金属被着基板、特にプリント基板を製造するのに用いられる金属被着基板が当技術分野で周知である。かかる基板の最も単純なものは一般的には、樹脂プラスチック（ポリマー）基材を含んでおり、この基材に、導電性材料、好ましくは銅の1以上の薄いシート（箔）が結合される。所望の用途に応じてこの樹脂プラスチック基材の片面又は両面に金属箔を被着させることができ、樹脂プラスチック基材の組成、強化材（存在する場合）の選択及び基板の利用目的に応じて、基材を剛性にも可撓性にもすることができる。好ましい誘電特性を有しており回路基板製造に有用な多くのポリフェニレンエーテル組成物が公知である。しかし、1以上の特性に欠けているため多くのポリフェニレンエーテル組成物は広い

商業的用途を獲得するに到っていない。明確に述べると、ポリフェニレンエーテルは優れた誘電特性を呈するが、特に耐溶剤性、易燃性、はんだ付け適性及び耐熱性のような領域ではしばしば不足が見受けられる。さらに、かかる組成物を硬化させるのに必要な時間は典型的には、大量の回路基板の効率的な製造には過度に長い。

【0004】

優れた誘電特性に加え、プリント回路基板製造に用いられるべき樹脂組成物は、難燃性が高くなくてはならない。Underwriters Laboratories 試験手順UL-94で測定した場合にV-1等級であることが一般に求められており、V-0が通常好ましい。V-0等級は、消炎時間(FOT)が全回の試験で10秒を上回らないこと、及び5つの標本について積算FOTが50秒を上回らないことを要求している。実際問題として、購入者は最大積算FOTを35秒と指定している場合が多い。

【0005】

製造された基板は、実質的な重量を失ってはならず、またその表面は、洗浄に広く用いられている溶剤である塩化メチレンとの接触によって大幅に損なわれることがあってはならない。プリント回路との導電性接続は典型的にははんだ付けによって形成されるので、基板は、288℃で液体はんだに曝露された場合に、可能な最小の厚み増加百分率(Z軸方向の膨張)によって立証されるはんだ付け耐久性を有していなければならない。硬化材料のこれらすべての特性に加えて、硬化時間が比較的短時間であると極めて望ましい。

【0006】

剛性金属被着基板を製造する場合には、エポキシ又は改質スチレン等から製造される樹脂結合剤組成物を配合することにより、プリプレグと通称される個々の単層を形成するのが一般的である。液体樹脂若しくは樹脂の溶剤溶液を強化材の連続ウェブに含浸させた後に乾燥させるか、又は縦型若しくは横型の処理塔若しくは処理炉内で部分的に硬化させる。通常、樹脂は、処理塔又は処理炉から出した後には部分的に硬化しているか又はB段階にある。銅箔を選択により接着剤で被覆したものをプリプレグの片面に配置して、加圧下で加熱して金属箔と基材と

の間の結合を行う。単一の複合材基板を形成するのに多数のプリプレグを用いることができる。加えて、多層プリント配線基板は、多数の中間層及び銅シートを有するものとなる。

【0007】

基板の圧着は、箔／基材構造をプラテンの間に配置してプレスを閉じるによりプレス内で行ってもよいし、又は連続ベルトを用いてもよい。プレス内での硬化サイクルは積層品の性質及び厚みに依存しており、サイクルの時間及び温度は、基材及び存在する場合には結合用接着剤層を硬化させるのに必要なものとする。浸潤及び結合を適当に行うためには、接着剤及び／又は基材樹脂を適当に流動させるのに十分な圧力が必要である。また、圧力は、基材若しくは接着剤層に保持されている揮発物、又は硬化の過程の副産物のいずれかによるガスの放出に起因するふくれを防ぐのに十分なものでなければならない。

【0008】

従来では、Fox（米国特許第3356671号）が、高分子量無封鎖型PPE（分子量10000、好ましくは50000）と、スチレン化合物、ジビニルベンゼン、ビニルピリジン、並びに薄膜及び繊維応用に有用なアルキル化誘導体及びハロゲン化誘導体から成る群から選択された液体不飽和ビニル単量体とのブレンドを記載している。しかし、Foxは、封鎖型PPE、並びに封鎖型PPEと、アリル単量体、アリル単量体のブレンド又はアリル単量体及びスチレン系単量体のブレンドとの上述のようなブレンドの長所については教示していない。さらに、ブレンドの熱性能を強化する際のt-ブチルスチレンのようなアルキル化スチレンの長所についても教示していない。また、ブチル化スチレンを用いることの重要な熱的長所も実証していない。

【0009】

Wright等（米国特許第3557045号）は、(i)炭素-炭素二重結合を含んでおりその5%以上が液体単量体である重合性材料、(ii)ポリ（フェニレンエーテル）樹脂、及び(iii)遊離基開始剤を含んでなる熱硬化性樹脂組成物を開示している。具体的には、Wright等は、ジアリルフタレートポリマー、ポリ（フェニレンエーテル）樹脂及び遊離基開始剤を含んでなる組成

物を教示しており、該組成物は、電気的特性及び機械的特性が改善されたものとして記載されている。

【0010】

Wright等（米国特許第3637578号）は、(i) 沸点が70℃以上の炭素-炭素二重結合を含む5%以上の量の液体単量体と反応性ポリエステル樹脂との混合物、(ii) ポリ（フェニレンエーテル）樹脂、及び(iii) 遊離基開始剤を含んでなる熱硬化性樹脂組成物を開示している。熱硬化性樹脂組成物は、電気的特性及び機械的特性が改善された熱硬化した樹脂を得るように硬化させることができると記載されている。このWright等の特許の実施例3-2及び3-4は、ポリ（フェニレンエーテル）樹脂、ポリエステル樹脂、トリアリルシアヌレート及びジアリルフタレートを含んでなる組成物を開示している。この組成物のポリ（フェニレンエーテル）含有量は20%であり、残部は、橋かけ成分（すなわちポリエステル樹脂、トリアリルシアヌレート及びジアリルフタレート）で構成されている。

【0011】

Wright等（米国特許第3936414号）は、(i) ポリ不飽和単量体10重量部～50重量部、(ii) 分子量が200以上で塩素又は臭素の含有量が50重量%以上のポリ塩素化又はポリ臭素化芳香族炭化水素5重量部～30重量部、(iii) ポリ（フェニレンエーテル）20重量部～60重量部、(iv) 不飽和炭素-炭素結合を有するポリ不飽和ポリマー0重量部～30重量部、及び(v) 過酸化物2重量部～10重量部を含んでなる難燃性組成物を記載している。ポリ不飽和単量体の実例としては、トリアリルシアヌレート及びトリアリルイソシアヌレートがある。

【0012】

以上に述べた米国特許第3557045号、同第3637578号及び同第3936414号は、反応性封鎖型ポリフェニレンエーテルの長所、並びに低分子量の反応性末端封鎖型ポリフェニレンエーテル、及びジアリルフタレート又はスチレン化合物をアリル化シアヌレートと共に含むそのブレンドの長所については教示していない。

【0013】

Pencoは、米国特許第5171761号において、(1) 1以上の置換フェノールの酸化カップリングによる(共)重合によって誘導されるポリフェニレンエーテル(PPE)、(2) 遊離基開始剤の存在下で(共)重合可能な1以上のモノ不飽和単量体化合物、(3) 選択により、遊離基開始剤の存在下で(共)重合可能な1以上のポリ不飽和単量体化合物、(4) 1以上の遊離基重合開始剤、(5) 可能な成分として、エラストマー特性を備えた1以上の(共)重合体、及び(6) 通常の添加剤、安定剤、促進剤及び難燃剤を含んでなる組成物を記載している。酸化重合によってフェノール末端基を有するポリフェニレンエーテルが生成されるのは周知である。従って、Pencoは、ヒドロキシルで末端停止したPPEすなわち無封鎖型PPEと、ビニル単量体組成物とのブレンドを教示している。Pencoは、重合度が10を上回る(数平均分子量が約1200の)無封鎖型PPOを教示している。しかし、Pencoは、極限粘度数が0.54 dl/gであると教示している。さらに、Pencoは、スチレン化合物及びアクリル化合物のようなビニル単量体を含んでなる組成物を教示している。Pencoは、アリル系単量体、及びアリル系単量体とスチレン系単量体とのブレンドは教示していない。上述の組成物はスチレン化合物及びジビニルベンゼンを用いている。Pencoはまた、ブチル化スチレンを利用する重要な熱的長所については実証していない。

【0014】

前述の米国特許第3557045号、同第3637578号及び同第3936414号は、反応性末端封鎖型ポリフェニレンエーテルの長所、並びに低分子量の反応性末端封鎖型ポリフェニレンエーテル、及びジアリルフタレート又はスチレン化合物をアリル化シアヌレートと共に含むそのブレンドの長所については教示していない。また、ブチル化スチレンを利用する熱的長所については教示していない。

【0015】

片寄等(米国特許第5218030号)は、(i) 側鎖(ペンダント)アリル基又はプロパルギル基を含むポリ(フェニレンエーテル)、(ii) トリアリルシ

アヌレート又はトリアリルイソシアヌレート、及び選択により (iii) 難燃剤又は (iv) 含アンチモン補助難燃剤の利用を記載している。開示されているポリ(フェニレンエーテル)化合物樹脂は、末端水素基を担持した無封鎖型ポリ(フェニレンエーテル)である。

【0016】

片寄等(米国特許第5352745号)は、ポリ(フェニレンエーテル)及び無水マレイン酸の反応性押出しによって生成される高分子量官能化ポリ(フェニレンエーテル)樹脂(=IVが0.30~0.56のPPE)を含んでなる耐溶剤性を高めた組成物を開示している。(i)ポリ(フェニレンエーテル)(PPE)と不飽和酸又は無水酸との反応生成物に、(ii)トリアリルシアヌレート又はトリアリルイソシアヌレート、(iii)臭素化エポキシ樹脂、(iv) novolac樹脂及び(v)硬化触媒を配合して、プリント回路基板の製造に有用な難燃性で且つ耐溶剤性の樹脂を生成している。片寄等は、アミノ官能化末端基の一部が封鎖剤の残基を含んでいることを示している。当業者は、かかる末端基が10%未満のヒドロキシル末端基を含んでおり、アリル系熱硬化性樹脂の硬化速度を大幅に促進するには十分でないことを看取されよう。

【0017】

Tracy等(米国特許第5834565号)は、エポキシシアネートエステル及びビニル熱硬化性樹脂のような熱硬化性母材に低分子量ポリ(フェニレンエーテル)化合物を配合したブレンドを記載している。これらの熱硬化性組成物は、高分子量ポリ(フェニレンエーテル)化合物を含む類似組成物よりも向上した加工性を呈するが、封鎖型ポリ(フェニレンエーテル)樹脂はこれらの参考文献では教示乃至示唆されていない。

【0018】

以上に述べた特許は、メタクリレート封鎖型ポリ(フェニレンエーテル)、並びにジアリルフタレート又はスチレン化合物のようなビニル単量体をアリル化シアヌレートと共に含むそのブレンドのような反応性末端封鎖型ポリフェニレンエーテルの長所を教示していない。また、ブチル化スチレンを用いる熱的な長所についても教示していない。

【0019】

P e r c e c は、米国特許第4562243号、同第4663402号、同第4665137号、同第4701514号、同第4871816号及び同第5091480号において、ビニルベンジルエーテル及びメタクリレート末端基を含む熱硬化性樹脂としての低分子量（数平均分子量＝1000～10000）架橋性ポリフェニレンエーテルの製造を記載している。しかし、熱硬化性樹脂を生成させるためのかかるポリマーとビニル単量体とのブレンドについては教示されていない。これらの特許の一つでは、櫛形共重合体を形成するための反応性末端封鎖型 P P O とビニル単量体とのブレンドが記載されているが、かかる組成物は熱硬化性でなく、従って、プリント回路基板応用又は多くの熱硬化成形の応用に有用ではない。さらに、かかる樹脂と、ジアリルフタレート又は臭素化若しくはブチル化スチレン化合物のようなスチレン化合物との熱硬化性ブレンド、並びにアリル化シアヌレートとのブレンドは教示されていない。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】

従来技術のいずれも、反応性末端封鎖型ポリ（フェニレンエーテル）化合物、例えばメタクリレート末端封鎖型ポリ（フェニレンエーテル）化合物をビニル単量体組成物のブレンドに配合して加工の容易な熱硬化性組成物を形成することの利点を認知していない。具体的には、プリント回路基板又は成形用組成物のような熱硬化応用向けの本書に記載するような特定のビニル単量体組成物とのブレンドは認知されていない。また、特定のガラス強化剤を含んでなるものを含め、優れた誘電特性を備えた無機強化剤入り組成物も記載されていない。

【0021】

【課題を解決するための手段】

本発明の封鎖型ポリ（フェニレンエーテル）樹脂組成物は、（１）ヒドロキシル基の少なくとも一部、好ましくは実質的にすべてが、エチレン性不飽和（炭素－炭素二重結合）を含む化合物と反応しており、該化合物が不飽和単量体に対する更なる反応性を有しているポリ（フェニレンエーテル）化合物（P P E）（反応性末端封鎖型 P P E）、及び（２）硬化性不飽和単量体組成物を含んでなる。

本発明の組成物は、組成物が少なくとも部分的に硬化したときにはPPEと硬化性不飽和単量体組成物との間の相溶性が向上している。相溶性の向上は、例えば、PPEの分散の向上及び相分離の減少を包含している。銅被着積層品を含めた少なくとも部分的に硬化した組成物の積層品は、極めて望ましい物理的特性及び誘電特性を有する。

【0022】

好適実施形態では、本発明の組成物は、Mnが1000未満の反応性末端封鎖型PPEを含んでいる。また、末端封鎖基が、含メタクリレート化合物及びポリ（フェニレンエーテル）の反応によって誘導され得るメタクリレート基であるとさらに望ましい。硬化性不飽和単量体組成物は、（a）1の重合性炭素－炭素二重結合を含む1以上の化合物（単官能性不飽和化合物）、及び（b）2以上の重合性炭素－炭素二重結合を含む1以上の化合物（多官能性不飽和化合物）から成る群から選択される1以上の単量体を含んでなる。プリント回路基板応用には、不飽和単量体の1以上が臭素又はリンを含んでいると有用である。

【0023】

かかる組成物はまた、選択により、重合触媒、難燃化合物及び繊維強化剤を含んでいてもよい。

【0024】

プリント回路基板に特に有用な本発明のもう一つの実施形態は、メタクリレート封鎖型ポリ（フェニレンエーテル）、臭素化スチレン化合物及び不飽和単量体組成物を含んでなる組成物であり、該組成物はさらに、例えば繊維強化剤のような他の添加剤を含んでいてもよい。

【0025】

本発明の組成物は、繊維強化剤に含浸させて銅を被着して、優れた誘電特性及び熱特性、並びにPPE組成物の形成時の重合速度の加速を要求する電気回路基板を形成するのに用いることができる。さらに、かかるPPE組成物を難燃性にすることもできる。

【0026】

【発明の実施の形態】

本発明は、(1) ヒドロキシル基のすべてが、エチレン性不飽和含有化合物と反応しており、該化合物がビニル単量体に対する更なる反応性を有しているポリ(フェニレンエーテル)化合物(PPE)(反応性末端封鎖型PPE)、及び(2) 硬化性不飽和単量体組成物を含んでなる硬化性組成物に関する。

【0027】

加工の観点から、反応性末端封鎖型PPEの数平均分子量は10000未満であると望ましい。また、末端封鎖が、含メタクリレート化合物及びPPEの反応によって誘導され得るメタクリレート基であるとさらに望ましい。硬化性不飽和単量体組成物は、(a) 1の重合性炭素-炭素二重結合を含む1以上の化合物、及び(b) 2以上の重合性炭素-炭素二重結合を含む1以上の化合物から成る群から選択される1以上の単量体を含んでなる。これらの材料は、例えば接着剤、封入、構造積層品、注封及び注型化合物、押出し可能な熱硬化性樹脂、プリント回路基板、並びに低い誘電率、誘電正接及び／又は良好な熱特性が必要とされるその他の応用を含めた多くの熱硬化応用に有用である。プリント回路基板応用については、開示する組成物は、難燃性を達成するために1以上の不飽和単量体が臭素又はリンを含んでいと極めて有用である。

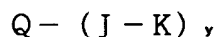
【0028】

反応性末端封鎖型PPE化合物は、フェノール型ヒドロキシル残基を約5 ppmを上回る濃度で含む公知のPPE化合物の任意のものと、反応性封鎖剤とを反応させることにより誘導される化合物を包含している。上述の無封鎖型PPE化合物は、例えば米国特許第5352745号、同第5213886号及び同第5834565号のような様々な特許及び刊行物に記載されており、これらの特許の開示内容を文献の援用によって本明細書に取り込むことを明記しておく。

【0029】

好ましい反応性封鎖型PPE化合物には、下記の構造3の繰り返し単位を含むものがある。最も好ましいポリ(フェニレンエーテル)化合物は、下記の一般構造1を有する。

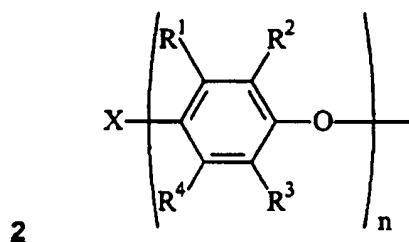
【0030】



式中、Qは多官能性フェノールを含めたフェノールの残基であり、下記の構造2の基を包含している。

【0031】

【化5】

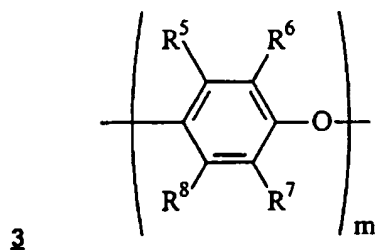


【0032】

構造2については、式中、Xは水素、C₁₋₁₀₀のアルキル、アリール及びアルキル-アリール混合炭化水素であり、かかる炭化水素基がカルボン酸基、アルデヒド基、アルコール基及びアミノ基から成る群から選択される置換基を含有する。Xはまた、イオウ、スルホニル、スルフリル、酸素、又は様々なビスフェノール若しくはさらに多価のポリフェノールを生ずる原子価2のその他の橋かけ基である。R¹⁻⁴は独立に、水素、C₁₋₁₀₀のアルキル、アリール及びアルキル-アリール混合炭化水素等であってよく、y及びnは独立に、約1～100、好ましくは約1～3、最も好ましくは約1～2であり、一実施形態ではy及びnは同じである。また、Jは下記の構造3の繰り返し単位を含んでなる。

【0033】

【化6】



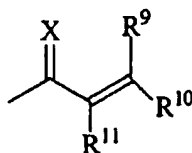
【0034】

構造3については、式中、R⁵⁻⁸は独立に、水素、アルキル、アルケニル、アルキノイル、アリール及びアルキル-アリール混合炭化水素であってよく、又はか

かる基がまた、カルボン酸官能性、アルデヒド官能性、アルコール官能性及びアミノ官能性（例えばアミド基若しくはイミド基）から成る群から選択される置換基を含有していてもよく、 m は1～200である。また、 K は下記の構造を含んでいる。

【0035】

【化7】



【0036】

式中、 X はO、S又は2原子の水素であり、好ましくはS又はOであり、 R^{9-11} は独立に、水素基、 C_{1-100} のアルキル基、アリール基、又はアルキル若しくはアリール混合基である。好ましくは、 R^{9-10} は水素であり、 R^{11} はメチルである。

【0037】

好ましい反応性封鎖型PPEは、数平均分子量が約250 g/mol～10000 g/molの低分子量PPEである。望ましくは、PPEは、周知の触媒副反応から誘導される含アミン末端基を少量で含む。PPEを反応性封鎖する前にかかる含アミン末端基を除去すると好ましい。かかる材料は、約150℃～約350℃の温度で無封鎖型PPEを処理した後に封鎖することにより製造することができる。封鎖の前に、ここで用いる低分子量ポリフェニレンエーテルを、数平均分子量が典型的には約15000～25000のPPEから製造してもよい。

【0038】

低分子量PPE組成物のこのような製造は、例えば過酸化物又はキノンのような酸化剤をフェノール（ビスフェノールを含む）と共に又はフェノール（ビスフェノールを含む）を用いずにPPEと反応させることにより行うことができる。もう一つの手順は、上述のような酸化カップリングによって低分子量PPEを得て、数平均分子量が3000未満の樹脂を生成し、この樹脂を好ましくは直接単

離法によって単離するものである。直接単離は、減圧下で加熱することにより重合時に用いられる溶剤からPPE樹脂を単離する手法である。但し、かかる低分子量樹脂をさらに、選択により、過酸化物、又は過酸化物及びフェノールによって官能化して、さらに低い分子量の樹脂を得てもよい。

【0039】

反応性封鎖型PPEの生成には封鎖用触媒がしばしば用いられる。かかる化合物の実例には、後述の封鎖剤によってフェノールの縮合を触媒することが可能な当技術分野で公知のものが含まれる。有用な材料は、塩基性化合物の水酸化塩、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム若しくは水酸化テトラアルキルアンモニウム等；又は第三アルキルアミン、例えばトリブチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン及びジメチルブチルアミン等；第三混合アルキルアールアミン及びその置換誘導体、例えばジメチルアニリン等；イミダゾール若しくはピリジンのような複素環アミン及びその置換誘導体、例えば2-メチルイミダゾール、2-ビニルイミダゾール、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、2-、3-若しくは4-ビニルピリジン等を含めた塩基性化合物である。また、例えばイソシアネートエステル又はシアネートエステルとフェノールとの縮合を触媒するものとして公知の有機金属塩、例えばスズ塩及び亜鉛塩等も有用である。この観点で有用な有機金属塩は、当業者に周知の多数の刊行物及び特許で当技術分野で公知である。

【0040】

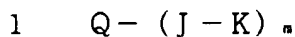
封鎖剤は、フェノール基と反応することが文献で公知の化合物であって、封鎖反応に続いてその不飽和部分の重合を介して熱硬化した母材として硬化するための炭素-炭素不飽和結合を含むものを包含している。かかる化合物には、例えば無水物基、酸塩化物基、エポキシ基、カーボネート基、エステル基、イソシアネート基、シアネートエステル基又はハロゲン化アルキル基を含む単量体及びポリマーの両方が包含される。封鎖剤は、例えばリン及びイオウ系封鎖剤も含まれるので有機化合物に限定されている訳ではない。かかる化合物の実例には、例えば、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート、塩化アセチル、塩化ベンゾイル、ジフェニルカーボネート例え

ばジ（４－ニトロフェニル）カーボネート等、アクリロイルエステル、メタクリロイルエステル又はアセチルエステル、フェニルイソシアネート、３－イソプロペニル－ジメチルフェニルイソシアネート、シアナトベンゼン、２，２－ビス（４－シアナトフェニル）プロパン）、３－又は４－（－クロロメチル）スチレン、臭化アリル等、これらのカーボネート及び置換誘導体、並びにこれらの混合物が含まれる。

【0041】

一実施形態では、本発明の好ましい封鎖型ポリ（フェニレンエーテル）は、下記の一般構造１のものを含む。

【0042】

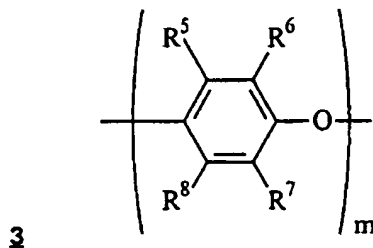


式中、Ｑはフェノールの残基であり、

Ｊは下記の構造３の繰り返し単位を含んでなる。

【0043】

【化８】



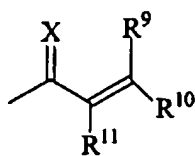
【0044】

構造３については、式中、 R^5 ‑ R^8 は独立に、水素、アルキル、アルケニル、アルキノイル、アリール及びアルキル‑アリール混合炭化水素から選択され、かかる基がカルボン酸官能性、アルデヒド官能性、アルコール官能性及びアミノ官能性から選択される置換基を含んでいてもよく、

Ｋは下記の構造を有する。

【0045】

【化９】



【0046】

式中、 R^{9-11} は、水素基、 C_{1-100} のアルキル基、アリール基、又はアルキル若しくはアリール混合基であり、 X は酸素であり、 m は1～200である。

【0047】

本発明の好ましい封鎖型ポリ（フェニレンエーテル）には、封鎖触媒の存在下でポリ（フェニレンエーテル）と例えば無水メタクリル酸とを反応させることにより生成されるメタクリレート封鎖型ポリフェニレンエーテルがある。ヒドロキシル末端基の10%以上、好ましくは50%以上、最も好ましくは実質的にすべてが封鎖されているのが好ましい。

【0048】

硬化性不飽和単量体組成物は、(i) 単一の重合性炭素-炭素二重結合を含む化合物（モノ不飽和化合物）及び(ii) 2以上の重合性炭素-炭素二重結合を含む化合物（ポリ不飽和化合物）から成る群から選択される1以上の成分を包含する。

【0049】

モノ不飽和化合物には、例えば単官能性アクリレート化合物及び単官能性スチレン化合物がある。単官能性アクリレート化合物は、単一のエチレン性不飽和カルボニル基すなわちカルボニル基に直接結合した炭素-炭素二重結合を含む化合物である。かかる化合物の代表例としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロペノート、イソボルニル（メタ）アクリレート及びテトラヒドロフルフリルメタクリレート、ハロゲン化アクリレート例えばペンタプロモベンジルアクリレート等；並びにアク

リルアミド又はメタクリルアミド、例えばメタクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N (β -ヒドロキシエチル) メタクリルアミド等がある。

【0050】

単官能性スチレン化合物は、芳香環又は複素環に直接結合した単一の炭素-炭素二重結合を含む化合物である。かかる化合物には、例えばスチレン、2-若しくは4-ビニルピリジン、又はこれらの置換誘導体がある。置換基の数は1~5であり、置換基には、 C_{1-100} のアルキル、アルコキシ、アリールオキシ、アリール、プロモ、クロロ、フルオロ、アルキルハロ、ホスホネート、スルホネート及びこれらの置換誘導体がある。スチレン及びその置換誘導体を含む誘導体には、アルキルスチレン、例えばスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、tert-ブチルスチレン、フェニルスチレン等；ハロゲン化スチレン、例えばクロロスチレン、ジクロロスチレン、トリクロロスチレン、ブロモスチレン、ジブロモスチレン、トリブロモスチレン、フルオロスチレン、ジフルオロスチレン、トリフルオロスチレン、テトラフルオロスチレン及びペンタフルオロスチレン等；ハロゲン化アルキルスチレン、例えばクロロメチルスチレン等；並びにアルコキシスチレン、例えばメトキシスチレン及びエトキシスチレン等がある。モノ不飽和化合物は単独で用いてもよいし組み合わせて用いてもよい。

【0051】

臭素化スチレン化合物は、難燃性配合物を製造するのに特に有用である。好ましくは、臭素化スチレン化合物の臭素含有量は45重量%を上回っているべきであり、60重量%を上回ると有利であり、好ましくは70重量%を上回る。臭素化スチレン化合物の臭素含有量が高いと、UL-94 易燃性に適合しつつ、付随してPPE含有量を高くして誘電特性を最適に維持した回路基板の製造が可能になる。

【0052】

2以上の重合性炭素-炭素二重結合を含む化合物をポリ不飽和化合物と呼ぶ。ポリ不飽和化合物には、例えば、多官能性アリル化合物、不飽和ポリマー、多官能性アクリレート又はアクリルアミド、及び多官能性スチレン化合物がある。

【0053】

多官能性アリル化合物は、分子当たり2以上のアリル基を含む化合物である。実例としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルメリテート、トリアリルメセート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート及びこれらから製造される部分重合生成物がある。

【0054】

不飽和ポリマーは、数平均分子量が約200～100000のポリマー樹脂であって、炭素-炭素二重結合をさらに含む繰り返し単位を含んでなる。従って、不飽和ポリマーは、分子当たり平均で2以上の炭素-炭素二重結合を含んでいる。かかる不飽和ポリマーの典型例には、ブタジエン及びイソプレンを含むポリマー、並びにこれらから誘導される共重合体がある。ポリブタジエン樹脂又はポリイソプレン樹脂は室温で液体であっても固体であってもよい。液体ポリブタジエン樹脂及びポリイソプレン樹脂は分子量が5000を上回っていてもよいが、かかる樹脂の分子量が5000未満であると有利であり、好ましくは約1000～3000である。

【0055】

好ましくは、組成物の液体（室温で）樹脂部分は、加工中の組成物の粘度を管理可能な水準に保持する。プリント回路基板応用については、ポリブタジエン樹脂及びポリイソプレン樹脂は、橋かけに利用可能な側鎖ビニル基が多数になることにより硬化時に最大の橋かけ密度を呈するために、85重量%以上の1，2付加を有するのが好ましい。高い橋かけ密度は、優れた高温特性を呈しなければならない電気回路基材に望ましい。好ましい樹脂は、1，2付加が90重量%を上回る低分子量ポリブタジエン液体樹脂である。この種のポリブタジエン樹脂には、例えば日本曹達株式会社から市販されているポリブタジエンB3000樹脂がある。プリント回路基板に関連しない応用では、1，2付加が少量の生成物も許容される。

【0056】

不飽和ポリマーはまた、ポリブタジエンブロック又はポリイソプレンブロック（好ましくは1，2付加生成物として）と、好ましくはスチレン又は α -メチル

スチレンである熱可塑性ブロックとを好ましくは有する線状又はグラフト型ブロック共重合体のような熱可塑性エラストマーを含んでいてもよい。好ましい共重合体は、例えばKraton DX1300 (Shell Chemical Corp. より市販) のようなスチレン-ブタジエンスチレントリブロック共重合体である。

【0057】

また、熱可塑性エラストマーは、第一のブロック共重合体に類似しているが、ポリブタジエンブロック又はポリイソプレンブロックが水素化されており、これによりポリエチレンブロック (ポリブタジエンの場合) 又はエチレン-プロピレン共重合体 (ポリイソプレンの場合) を形成している点が異なる第二のブロック共重合体を含んでいてもよい。第一の共重合体と併用すると、「靱性」の高い材料を生成することができる。好ましい第二のブロック共重合体材料は、Kraton (登録商標) GX1855 (Shell Chemical Corp. より市販) であり、この材料は、スチレン-高1, 2ブタジエンスチレンブロック共重合体とスチレン- (エチレン-プロピレン) -スチレンブロック共重合体との混合物であると考えられる。

【0058】

また、適当な熱可塑性エラストマーとしては、主成分の1, 2付加のブタジエン又はイソプレンと、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリレート若しくはメタクリレート、又はアクリロニトリル単量体との共重合体；エチレンの単独重合体又は共重合体、例えばポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体及びエチレン-プロピレン-ジエン三元重合体、エチレン-エチレンオキシド共重合体等；天然ゴム；ノルボルネンポリマー、例えばポリジシクロペンタジエン等；水素化ジエンポリマー、例えば水素化スチレン-イソプレン-スチレン共重合体及びブタジエン-アクリロニトリル共重合体等；並びに類似のエラストマーがある。

【0059】

さらなる不飽和ポリマーとしては、1以上の二価アルコールと、1以上のエチレン性不飽和ポリカルボン酸との縮重合反応生成物である不飽和ポリエステル樹脂がある。ポリカルボン酸とは、ポリカルボン酸又はジカルボン酸又は無水物、

ポリカルボン酸塩化物又はジカルボン酸塩化物、及びポリカルボン酸エステル又はジカルボン酸エステルを指す。例えば、適当な不飽和ポリカルボン酸、並びに重合性炭素-炭素二重結合を含む対応する無水物及び酸塩化物には、無水マレイン酸、マレイン酸及びフマル酸があり得る。不飽和酸の少量すなわち約40モル%までを、重合性炭素-炭素結合を含んでいないジカルボン酸又はポリカルボン酸で置き換えてもよい。その実例としては、*o*-フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びメチルコハク酸等の酸（並びに対応する無水物及び酸塩化物）がある。ポリエステルを製造するのに有用な二価アルコールには、例えば、1,2-プロパンジオール（以下プロピレングリコールと呼ぶ）、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、エチレングリコール及びグリセロール等がある。適当な不飽和ポリエステルの実例は、（1）プロピレングリコールと、マレイン酸及び／又はフマル酸との重縮合生成物、（2）1,3-ブタンジオールと、マレイン酸及び／又はフマル酸との重縮合生成物、（3）エチレングリコール及びプロピレングリコール（エチレングリコールは約50モル%以下）の組み合わせと、マレイン酸及び／又はフマル酸との重縮合生成物、並びに（4）プロピレングリコールと、マレイン酸及び／又はフマル酸と、水と反応したジシクロペンタジエンとの重縮合生成物がある。以上のポリエステルに加えて、Pratt等（米国特許第3883612号。文献の援用によって本明細書に取り込む）によって記載されているジシクロペンタジエン改質不飽和ポリエステル樹脂を用いてもよい。以上の実例は適当なポリエステルの実例とし、全包括的ではないものとする。重合性不飽和ポリエステルの分子量は広い範囲にわたり得るが、通常は、本発明の実施に有用なかかるポリエステルの分子量は約300～5000、さらに好ましくは約500～5000である。

【0060】

ポリ不飽和化合物にはまた、多官能性アクリレート化合物又は多官能性アクリルアミド化合物が包含されている。多官能性アクリレート化合物は分子当たり2以上のアクリレート部分を含む化合物である。実例としては、アクリル酸又はメタクリル酸と、ビスフェノールAジグリシジルエーテル又はブタンジオールジグ

リシジルエーテルのようなジエポキシドとの縮合によって生成する化合物がある。特定のな実例としては、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテルジメタクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジメタクリレート及びネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジメタクリレート等のアクリルエステル及びメタクリルエステルがある。また、ポリアクリレートとして、反応性アクリレート化合物又はメタクリレート化合物とアルコール又はアミンとの縮合の結果、多官能性アクリレート又は多官能性アクリルアミドを生成するものも含まれる。実例としては、N, N-ビス (β -ヒドロキシエチル) メタクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス (メタクリルアミド)、ジエチレントリアミントリス (メタクリルアミド)、ビス (γ - (メタクリルアミド) プロポキシ) エタン、 β - (メタクリルアミド) エチルアクリレート、エチレングリコールジ (メタクリレート)、ジエチレングリコールジ (メタクリレート)、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレートグリセロールジ (メタクリレート)、グリセロールトリ (メタクリレート)、1, 3-プロピレングリコールジ (メタクリレート)、ジプロピレングリコールジ (メタクリレート)、1, 4-ブタンジオールジ (メタクリレート)、1, 2, 4-ブタントリオールトリ (メタクリレート)、1, 6-ヘキサジオールジ (メタクリレート)、1, 4-シクロヘキサジオールジ (メタクリレート)、1, 4-ベンゼンジオールジ (メタクリレート)、ペンタエリトリールテトラ (メタクリレート)、1, 5-ペンタンジオールジ (メタクリレート)、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタクリレート)、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-ビス (4- (2-アクリルオキシエトキシ) フェニル) プロパン及び2, 2-ビス (4- (2-アクリルオキシエトキシ) -3-5-ジプロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (2-メタクリルオキシエトキシ) フェニル) プロパン及び2, 2-ビス (4- (2-メタクリルオキシエトキシ) -3-5-ジプロモフェニル) プロパン、2, 2-ビス ((4-アクリルオキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス ((4-メタクリルオキシ) フェニル) プロパン及び2, 2-ビス ((4-メタクリルオキシ) -3, 5-ジプロモフェニル) プロパン、並

びに2, 2-ビス((4-メタクリルオキシ)-3, 5-ジプロモフェニル)プロパンがある。

【0061】

また、芳香環又は複素環に直接結合した2以上の炭素-炭素二重結合を含む化合物である多官能性スチレン化合物も含まれる。これらの化合物には例えば、1, 3-ジビニルベンゼン、1, 4-ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、及びこれらのハロゲン化誘導体、並びにポリフェノールのビニルベンジルエーテルがある。かかる化合物は、クロロメチルスチレンと、ビスフェノール、トリスフェノール若しくはテトラフェノール、又はさらに多官能性のフェノールとの縮合生成物を包含している。かかる化合物には、ビスフェノールA、3, 3', 5, 5'-テトラプロモビスフェノールA、ビフェノール、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-オキシジフェノール若しくは2, 2', 4, 4'-テトラプロモ-3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールのビスビニルベンジルエーテル、又は1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンのトリスビニルエーテル若しくは1, 1, 2, 2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタンのテトラビニルエーテル、又はフェノール及びホルムアルデヒドのフェノール-ホルムアルデヒド *novolac* のような縮合生成物とビニルベンジルクロリドとの反応によって形成される多官能性ビニルベンジルエーテルがある。

【0062】

以上に述べた化合物に加えて、不飽和化合物のための硬化触媒も含まれていてよい。熱硬化樹脂の不飽和部分に対する硬化剤は、高温でラジカルを生成することの可能な任意の化合物を含んでいる。かかる硬化触媒には、過酸化系及び非過酸化系両方の遊離基開始剤が含まれる。本発明に有用な過酸化系開始剤の実例には、例えば2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-ヘキシ-3-イン、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、'-ビス(t-ブチルペルオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジクミルペルオキシド、ジ(t-ブチルペルオ

キシイソフタレート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、2, 2-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン、2, 2-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)オクタン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、ジ(トリメチルシリル)ペルオキシド、及びトリメチルシリルフェニルトリフェニルシリルペルオキシド等がある。典型的な非過酸化系開始剤には、例えば2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタン及び2, 3-トリメチルシリルオキシ-2, 3-ジフェニルブタンのような化合物がある。

【0063】

前述の配合物はまた、放射線照射法を用いて硬化させてもよく、上述の触媒又は電子ビーム硬化のための触媒を含む。典型的な実例は電子ビーム及び紫外線である。

【0064】

ヒドロキシル基の相当部分、好ましくは実質的にすべてがエチレン性不飽和含有化合物と反応したPPEは、封鎖型PPEを不飽和単量体樹脂に溶解させるか又は封鎖型PPEを0.5ミクロン～300ミクロン径の粒度の粒子として分散させるかのいずれかによって不飽和単量体とブレンドすればよい。かかるアプローチは、封鎖型PPEとアリル単量体及び／又はスチレン単量体とのブレンドにおいて特に有利である。

【0065】

有利な実施形態では、(I)ポリ(フェニレンエーテル)及び封鎖剤を封鎖触媒と混合して、(II)重合性炭素-炭素二重結合又は三重結合を含む化合物、並びに選択により(III)重合触媒、(IV)難燃剤及び(V)繊維強化剤から選択される成分と混合する。化合物(II)は、(a)平均で1の重合性炭素-炭素二重結合又は三重結合を含む化合物、及び(b)平均2以上の重合性炭素-炭素二重結合又は三重結合を含む化合物から選択される成分を含んでいてよい。かかる配合物は熱硬化性であり、向上した耐溶剤性を提供することができる。

【0066】

難燃性化合物は、当業者に公知の多数の刊行物及び特許に記載されているような当技術分野で公知のものを包含する。難燃性組成物を生成するのに有用なもの

は、例えば臭素化難燃化合物である。好ましい臭素化難燃化合物には、例えば、1, 3, 5-トリス(2, 4, 6-トリプロモフェノキシ)トリアジン、ポリ臭素化ジフェニルエーテル、ポリ(2, 6-ジプロモフェニレンエーテル)、臭素化ポリスチレン、臭素化シクロデカン、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びヒドロキシエチルエーテル； C_{1-100} の芳香族又は芳香族-脂肪族混合ホスフェートエステル、例えばトリフェニル、トリクレシルホスフェート、トリス(2-アリルフェニルホスフェート)、トリス(2-メトキシ-4-アリルホスフェート)、トリス(2-プロベニルフェニル)ホスフェート、トリス(4-ビニルフェニル)ホスフェート、ビスフェノールA、レゾルシノール若しくはヒドロキノンのようなビスフェノールのビス(ジフェニルホスフェート)エステル、又は1, 6-ヘキサンジアミン若しくはピペリジンのようなジアミンのビス(ジフェニルホスファアミド)、及びこれらのアルキル化誘導体若しくは置換誘導体がある。臭素化難燃剤を用いる場合には、臭素化難燃剤の臭素含有量は45%を上回り、60%を上回ると有利であり、好ましくは70%を上回ることが好ましい。難燃剤の臭素含有量が高いと、UL-94可燃性を達成すると同時にPPE含有量を高くして誘電特性を最適に保持することが可能になる。

【0067】

合成樹脂及び／又は天然樹脂を用いて本組成物の特性をさらに改質してもよい。特性を変化させるための合成樹脂又は天然樹脂の実例には、熱硬化性樹脂、例えばポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂及びアルキド樹脂等；未加硫ゴム、例えばポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレンブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソプレン、ブチルゴム、天然ゴム等；分子量が数千以下の熱可塑性樹脂又は低分子量樹脂、例えば熱可塑性ウレタン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂及びビニルアセテート樹脂等；分子量が数千以下のオリゴマー、例えばエンジニアリングプラスチックであるポリカーボネート、熱可塑性ポリエステル、ポリエステル-カーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリアクリレート等；分子量が数千以下のポリオレフィン、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン及びポリ-4-メチルペンテン-1等

；並びに分子量が数千以下のフルオロプラスチック、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロプロピレン共重合体、ペルフルオロエチレンプロピレン共重合体及びフルオロビニリデン等がある。

【0068】

充填剤の実例には、誘電率が低く誘電正接が小さい硬化生成物を得るための粉末シリカ、例えばフューズドシリカ及び結晶シリカ、並びに粉末窒化ホウ素及び粉末ケイ酸ホウ素等；上述の粉末に加えて高温導電性のためのアルミナ及び酸化マグネシウム（すなわちマグネシア）；並びにウォラストナイト、マイカ、炭酸カルシウム及びタルク、又は中空ガラス微小球、バックミンスターフラン、導電性カーボンフィブリル、ナノチューブ及びキセロゲルのような充填剤がある。これらの無機充填剤は、処理を何ら行わずに熱硬化性樹脂に添加してもよいし、或いはシランカップリング剤又はチタン酸カップリング剤によって表面処理した後に添加してもよい。充填剤は、粒子又は繊維の形態で用いることができる。熱可塑性樹脂等の有機充填剤を用いてもよい。熱可塑性樹脂の実例には、粉末エンジニアリング樹脂、例えばポリカーボネート、熱可塑性ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン及びポリアクリレート等；粉末ポリオレフィン、例えばポリエステル、ポリプロピレン及びポリ-4-メチルペンテン-1等；並びにフルオロプラスチック、例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンプロピレン共重合体及びペルフルオロエチレンプロピレン共重合体等がある。

【0069】

当業者に公知の強化剤を用いることもできる。これらの強化剤としては、無機材料及び有機材料があり、E型、NE型、S型、T型及びD型ガラスの織物型又は不織型のガラス織物、並びに石英等が包含されるがこれらに限定されない。強化剤は、ガラスロービング布、ガラス布、細断ガラス、中空ガラス繊維、ガラスマット、ガラス表面マット、不織型ガラス織物、セラミック繊維織物及び金属繊維織物の形態であってよい。特に有用なのは、誘電正接が極く小さく、1MHzで測定して概略的には0.0015未満であり、0.0010未満であると有利であり、好ましくは0.0007未満であるようなガラスである。適当な誘電正

接を備えたガラスは大抵の場合、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 B_2O_3 、 MgO 及び痕跡量（一般的には2重量部未満）の他の酸化物種の様々な組み合わせで構成されている。 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 B_2O_3 、 MgO 及び痕跡量の酸化物種の重量比は、適当な誘電正接を備えたガラスを製造するものとして当業者に周知の広範囲に変更し得る。好ましいガラスはE型、NE型、D型及びS型のガラスである。

【0070】

多くの応用について、望ましいガラスは、 Al_2O_3 を約12部～30部、 SiO_2 を約45部～70部、 CaO を約0.3部～32部、及び B_2O_3 を約2部～24部含んでなる。尚、部はすべて重量部である。特に望ましいガラスは、 Al_2O_3 を約15部～20部、 SiO_2 を約50部～64部、 CaO を約5部～10部、及び B_2O_3 を約15部～20部含んでなる。尚、部はすべて重量部である。加えて、例えば繊維を形成することの可能な有機ポリマーを含めた合成有機強化充填剤を本発明に用いてもよい。かかる強化用有機繊維の実例には、例えばポリ（エーテルケトン）、ポリイミドベンゾキサゾール、ポリ（フェニレンスルフィド）、ポリエステル、芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド又はポリエーテルイミド、アクリル樹脂及びポリ（ビニルアルコール）がある。

【0071】

また、本発明にポリテトラフルオロエチレンのようなフルオロポリマーを用いてもよい。さらに、強化剤として、綿布、大麻布、フェルト、炭素繊維織物、天然セルロース織物例えばクラフト紙及びコットン紙等、並びにガラス繊維を含む紙を含めた当業者に公知の天然有機繊維も包含される。かかる強化充填剤は、モノフィラメント繊維又はマルチフィラメント繊維の形態で供給され、単独で用いてもよいし、或いは例えば共織り若しくはコア／シース、並列、オレンジ型若しくはマトリクス及びフィブリル構造によって、又は繊維製造業者に公知の他の方法によって他の種別の繊維と併用してもよい。かかる充填剤は、例えば織物型繊維強化剤、不織型繊維強化剤又は紙の形態で供給され得る。

【0072】

強化剤に配合されるカップリング剤は、繊維強化剤の硬化樹脂組成物への接着

を高めるものとして当技術分野で公知であり、この配合を介して強化剤の一体化した部分であると考えられる。本発明の目的のための代表的なカップリング剤には例えば、シラン系、チタン酸系、ジルコン酸系、アルミニウム系及びジルコアルミニウム系のカップリング剤、並びに当業者に公知の他のカップリング剤がある。

【0073】

本組成物は、例えば加熱、光への曝露又は電子ビームへの曝露を含めた当業者に公知の多数の手法の任意のもので所望の程度まで硬化させることができる。熱硬化を用いる場合には、選択される温度は約80℃～約300℃であり、好ましくは約120℃～約240℃である。加熱時間は、約1分間という短時間から約10時間という長時間であるが、かかる加熱時間は約1分～約6時間であると有利であり、好ましくは約3時間～約5時間である。かかる硬化は、部分硬化しておりしばしば不粘着性である樹脂を生成するまでの段階であってよく、次いでこの樹脂をさらに長時間にわたって又は前述の範囲内の温度で加熱することにより完全に硬化させる。

【0074】

本組成物に存在してよい充填剤には、タルク、クレイ、マイカ、シリカ、アルミナ及び炭酸カルシウムのような粒子充填剤がある。加えて、充填剤は、臭素化合物及びリン化合物のような従来の難燃化添加剤、例えばアルキルテトラブロモフタレート、並びに／又はエピクロロヒドリンのビスフェノールA及びテトラブロモビスフェノールAの混合物との反応生成物等を包含してよい。また、充填剤として、例えばアルキルテトラブロモフタレートのような可塑剤及び／又は流動促進剤、並びに織物湿潤性増強剤（例えば湿潤剤及びカップリング剤）も包含される。n-ブチルアルコール、メチルエチルケトン、ポリシロキサン及びテトラヒドロフラン等の極性液体であっても幾つかの条件下では有利な場合がある。また、充填剤として、酸化防止剤、熱及び紫外線安定剤、滑剤、帯電防止剤、染料、並びに顔料も包含される。以上に述べた充填材料は、本発明の目的に沿って単独で用いてもよいし組み合わせて用いてもよい。

【0075】

本発明の硬化性組成物は、典型的には溶質含有量を約30重量%～60重量%までとして有効量の不活性有機溶剤に溶解させてよい。溶剤の素性は重要でないが、蒸発等の適当な手段で除去できるものとする。芳香族炭化水素、特にトルエンが好ましい。ブレンド及び溶解の順序も重要でない。但し、尚早の硬化を防ぐために、触媒及び硬化剤成分は一般的には、最初からポリフェニレンエーテル及び重合性単量体組成物と約60℃以上の温度で接触させるべきではない。各成分及び臭素の比にはここでは溶剤を含めない。

【0076】

本出願では、特に記載のない限り、量及び比はすべて重量によるものとし、単位はメートル法で表記する。

【0077】

実施例 1

5リットルの三つ口丸底フラスコに入れたトルエンの3L溶液に、PPE樹脂（固有粘度＝0.15dl/g）1500g、無水メタクリル酸153g（1.0モル）及びジメチルアミノピリジン121g（1.0モル）を加えた。溶液を加熱して、一晚還流した。メタノール内で所望の生成物を沈澱させて、濾過によって単離した。得られた生成物を真空内で80℃で一晩乾燥させた。生成物の収量は1333gであった。1H-NMRデータは、メタクリレート封鎖型PPE樹脂に一致した。

【0078】

実施例 2

前述の樹脂の40gをトルエン100mLに溶解させて、表1に概略を示す対応するビニル単量体とさらに配合した。次いで、樹脂溶液を7628型のEガラス布に含浸させて、含浸布を空気循環炉内で140℃で2分間～5分間加熱し、溶剤を除去すると共に熱硬化性樹脂を部分的に硬化させた。部分硬化した（B段階の）ブリブレグを8枚積層してプレス内で200℃で2時間硬化させた。得られた積層品の特性を表1に示す。

【0079】

【表1】

表 1

組 成	1	2	3
成分 A			
MAA 封鎖型 PPE (0.12 IV)	70	40	40
成分 B(I)			
ジプロモスチレン	28	40	40
成分 B(II)			
トリアリルイソシアヌレート		17	
トリアリルメセート			17
ジビニルベンゼン			
硬化触媒			
2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペ ルオキシ)ヘキシ-3-イン	2	3	3
特性			
T _g (DMA, °C)	197	199	194
T _g (TMA, °C)	175	192	188
CTE (<T _g , ppm)	42	42	49
CTE (>T _g , ppm)	271	298	336
MeCl ₂ 耐性 (室温 30 分間)	若干劣化	劣化なし	劣化なし
耐はんだ性 (280°C)			
臭素百分率 (%)	17.8	25.5	25.5
UL-94 易燃性	V-1	V-0	V-0
誘電率 (1MHz)	3.86	5.07	4.50
誘電正接 (1MHz)	0.0024	0.0065	0.0053

【0080】

上の表に掲げたデータから、T_g 値が高く、誘電正接及び誘電率が低い高難燃性樹脂が製造されたことが実証される。かかる特性は、プリント回路基板応用に有用である。

【0081】

実施例 3

実施例 1 から得たメタクリレート封鎖型 PPE を 80℃～140℃の温度で表 2 に示す適当なビニル単量体に溶解させた。得られた樹脂を樹脂トランスファー成形して 16"×16"×0.125" の成形品とした。樹脂を 150℃で 45 分間、及び 200℃で 45 分間硬化させた。樹脂のガラス転移温度及び熱膨張率 (−30℃～80℃) を表 2 に示す。

【0082】

【表2】

表2

組成	1	2	3	4	5	6	7	8
成分 A								
MAA 封鎖型 PPE (0.15 IV)	40	48.5	40	40	40	50	49.9	48.5
成分 B(I)								
メチルスチレン			40	40		40		40
t-ブチルスチレン	40						49.9	
成分 B(II)								
テトラメチロールプロパンテトラアクリレート						7		
ジアリルフタレート		48.5		17	40			48.5
ヘキサンジオールジメタクリレート								
トリアリルイソシアヌレート	17		17		17			
トリアリルメセート								
ジビニルベンゼン								
Kraton D 1102								
硬化触媒								
2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキシ-3-イン	3	3	3	3	3	3	0.2	3
特性								
T _g (DMA, °C)	197	190	167	137	210	159	186	191
CTE (×10 ⁻⁵ °C)	7.32	--	--	8.20	6.22	7.76	--	6.70

【0083】

これらの結果もやはり、 T_g が高く熱膨張率が小さい成形組成物を生成させる場合の本組成物の有効性を実証している。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 00/31133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G65/48 C08L71/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 31 17 514 A (BASF AG) 2 December 1982 (1982-12-02) claim 1; examples 2,7	1-10, 16, 25, 37, 41
X	US 5 352 745 A (KATAYOSE TERUO ET AL) 4 October 1994 (1994-10-04) cited in the application claims 13, 14, 18, 19; examples 1-7	1-3, 8, 14, 16-24, 37, 41
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199648 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A25, AN 1996-482379 XP002162041 & JP 08 245872 A (ASAHI KASEI KOGYO KK), 24 September 1996 (1996-09-24) abstract -/-	1-3, 8, 14, 16, 17, 22-24, 37, 41
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
5 March 2001		14/03/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 6818 Patentkanal 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer O'Sullivan, T

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No.
PCT/US 00/31133

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 816 515 A (WEISS KURT A) 28 March 1989 (1989-03-28) examples 1,2 column 5, line 55 - line 60 -----	1-3,8, 37,41
A	NL 8 902 092 A (GEN ELECTRIC) 18 March 1991 (1991-03-18) claims 1-7 -----	1-42
A	US 4 874 826 A (SAKAMOTO TAKAAKI ET AL) 17 October 1989 (1989-10-17) claims 1-40 -----	1-42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 00/31133

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3117514 A	02-12-1982	NONE	
US 5352745 A	04-10-1994	JP 2014558 C JP 4239017 A JP 7037567 B JP 2014559 C JP 4239018 A JP 7037568 B CN 1064088 A, B CN 1174861 A DE 69204689 D DE 69204689 T EP 0494722 A HK 20597 A KR 9513821 B	02-02-1996 26-08-1992 26-04-1995 02-02-1996 26-08-1992 26-04-1995 02-09-1992 04-03-1998 19-10-1995 09-05-1996 15-07-1992 20-02-1997 16-11-1995
JP 8245872 A	24-09-1996	NONE	
US 4816515 A	28-03-1989	NONE	
NL 8902092 A	18-03-1991	JP 3106934 A	07-05-1991
US 4874826 A	17-10-1989	JP 1483960 C JP 61218654 A JP 63033785 B JP 1483961 C JP 61218655 A JP 63033786 B JP 1483962 C JP 61218652 A JP 63034181 B JP 1483963 C JP 61218653 A JP 63034182 B JP 1713407 C JP 2060511 B JP 61217239 A JP 61217240 A JP 1483964 C JP 61218656 A JP 63034180 B JP 1879593 C JP 4045530 B JP 61287739 A CA 1285675 A DE 3609664 A DE 3644998 C FR 2579213 A GB 2172892 A, B US 5124415 A JP 1732923 C JP 3023573 B JP 62109828 A	27-02-1989 29-09-1986 06-07-1988 27-02-1989 29-09-1986 06-07-1988 27-02-1989 29-09-1986 08-07-1988 27-02-1989 29-09-1986 08-07-1988 27-11-1992 17-12-1990 26-09-1986 26-09-1986 27-02-1989 29-09-1986 08-07-1988 21-10-1994 27-07-1992 18-12-1986 02-07-1991 25-09-1986 20-10-1994 26-09-1986 01-10-1986 23-06-1992 17-02-1993 29-03-1991 21-05-1987

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 71/12		C 0 8 L 71/12	
H 0 1 L 23/14		H 0 1 L 23/14	R
(72)発明者	カルバン・ロバート・エドガー アメリカ合衆国、12309、ニューヨーク州、 スケネクタディ、ブルーマン・アベニュー、905番		
Fターム(参考)	4F072 AA02 AA07 AB06 AB08 AB09 AB30 AD05 AD42 AD53 AE07 AF27 AF32 AG03 AG16 AG17 AH21 AJ04 AJ11 AK03 AK14 AL12 AL13 4F100 AH02A AK01A AK12A AK25A AK26A AK54A AL05A BA07 BA13 GB43 JB12A 4J002 BN181 CD122 CD192 CH071 CH072 CL063 DE067 DE087 DE147 DL007 EB096 ED056 EK019 EU186 EU188 EW046 EW156 FA047 FD013 FD017 FD132 FD136 FD148 FD159 GF00 GQ00 4J027 AC01 AC06 AJ06 BA05 BA22 BA29 CB04 CC02 CD02		